

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-077668

(43)Date of publication of application : 14.03.2003

(51)Int.Cl.

H05B 33/14

C08G 64/12

C09K 11/06

H05B 33/22

(21)Application number : 2001-263781

(71)Applicant : RICOH CO LTD  
HODOGAYA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.08.2001

(72)Inventor : SASAKI MASAOMI  
NAGAI KAZUKIYO  
RI KOUKOKU  
KAWAMURA SHINICHI  
SUZUKA SUSUMU  
MOROOKA KATSUHIRO

## (54) ORGANIC THIN FILM EL ELEMENT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic thin film EL element showing excellent light emission characteristics and having excellent durability using a high polymer material.

SOLUTION: This organic thin film EL element is provided with a light emitting layer composed of at least one layer of organic compound thin film between the opposing anode and cathode, and at least one layer of the light emitting layers has electric charge carrier performance expressed by the formula (1) as a constituent



component and contains aromatic polycarbonate resin having excellent resistance against heat. This organic thin film EL element shows excellent light emission characteristics and durability by using this resin.

Wherein, Ar1 and Ar2 are each substituted or non-substituted allylene groups, Ar3 is a substituted or non-substituted allyl group, Z represents an allylene group or -Ar4-Za-Ar4-, Ar4 represents a substituted or non-substitute allylene group, Za represents single bond, oxygen atom, sulfur atom or alkylene group, Z1 represents oxygen atom or sulfur atom, and n denotes 0 or 1.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-77668  
(P2003-77668A)

(43) 公開日 平成15年3月14日 (2003.3.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	チーエーコード* (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 8 G 64/12		C 0 8 G 64/12	4 J 0 2 9
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	B
			D
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 16 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-263781(P2001-263781)

(22) 出願日 平成13年8月31日 (2001.8.31)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(71) 出願人 000005315

保土谷化学工業株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町66番地2

(72) 発明者 佐々木 正臣

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 100078994

弁理士 小松 秀岳 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機薄膜EL素子

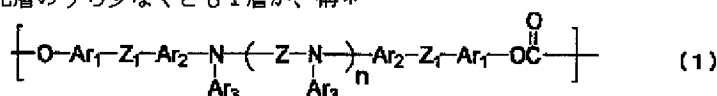
(57) 【要約】

【課題】 高分子材料を用いて、優れた発光特性を示しかつ耐久性に優れる有機薄膜EL素子を提供する。

【解決手段】 本発明の有機薄膜EL素子は、対向する陽極と陰極間に、少なくとも1層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備え、発光層のうち少なくとも1層が、構\*

\* 成分として下記式(1)で表される電荷輸送能を有し耐熱性に優れる芳香族ポリカーボネート樹脂を含有する。本発明の有機薄膜EL素子は、この樹脂を用いることにより、優れた発光特性及び耐久性を示す。

【化1】



(式(1)中 Ar<sub>1</sub> および Ar<sub>2</sub> は置換もしくは無置換のアリレン基、Ar<sub>3</sub> は置換もしくは無置換のアリール基、Z はアリレン基または -Ar<sub>4</sub> -Z a -Ar<sub>4</sub> - を表し、Ar<sub>4</sub> は置換もしくは無置換のアリレン基、Z a は

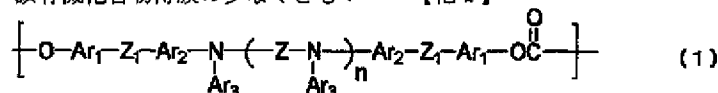
単結合、酸素原子、硫黄原子またはアルキレン基、Z<sub>1</sub> は酸素原子または硫黄原子を、n は0 または1 を表す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 互いに対向する陽極と陰極間に、少なくとも1層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機薄膜EL素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも\*

\* 1層が下記一般式(1)で表される芳香族ポリカーボネート樹脂を含有する層であることを特徴とする有機薄膜EL素子。

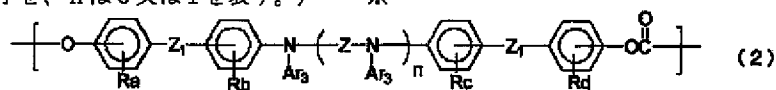
【化1】



(式(1)中、 $\text{Ar}_1$ 及び $\text{Ar}_2$ は置換もしくは無置換のアリレン基、 $\text{Ar}_3$ は置換もしくは無置換のアリール基、 $\text{Z}$ はアリレン基又は $-\text{Ar}_1-\text{Za}-\text{Ar}_1-$ を表し、 $\text{Ar}_1$ は置換もしくは無置換のアリレン基、 $\text{Za}$ は単結合、酸素原子、硫黄原子又はアルキレン基、 $\text{Z}_1$ は酸素原子又は硫黄原子を、 $n$ は0又は1を表す。)

※【請求項2】 上記芳香族ポリカーボネート樹脂が下記一般式(2)で表される芳香族ポリカーボネート樹脂であることを特徴とする請求項1記載の有機薄膜EL素子。

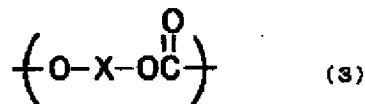
【化2】



(式(2)中、 $\text{Ra}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Rc}$ 及び $\text{Rd}$ は置換もしくは無置換のアルキル基を表し、 $\text{Ar}_3$ 、 $\text{Z}$ 、 $\text{Z}_1$ 及び $n$ は上記一般式(1)の定義と同一である。)

★薄膜EL素子。

【化3】

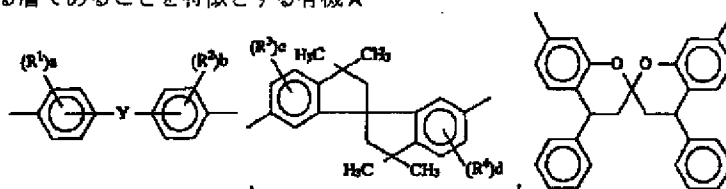


【請求項3】 互いに対向する陽極と陰極間に、少なくとも1層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機薄膜EL素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも1層が、上記一般式(1)で表される構成単位と下記一般式(3)で表される構成単位とからなり、一般式

【式(3)中、 $\text{X}$ は置換又は無置換の脂肪族二価基、置換又は無置換の環状脂肪族二価基、置換又は無置換の芳香族二価基、又はこれらを連結してできる二価基、又は、

【化4】

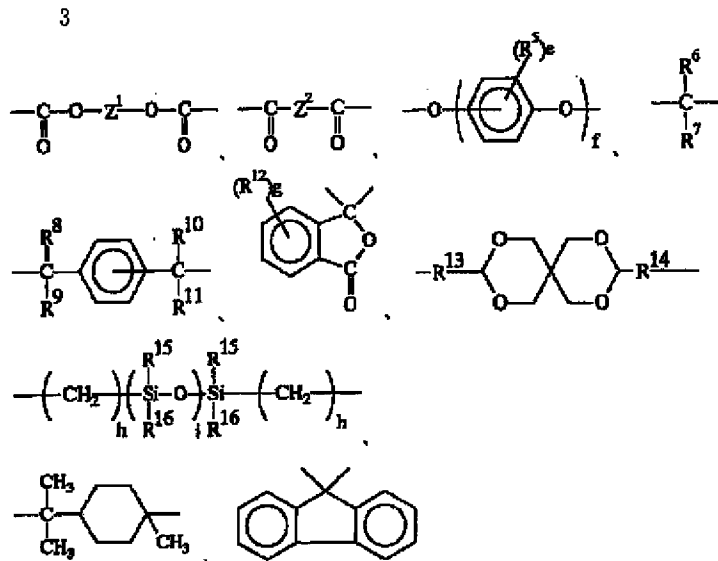
(1)で表される構成単位の組成比を $k$ 、一般式(3)で表される構成単位の組成比を $j$ としたときに、組成比の割合が $0 < k / (k + j) \leq 1$ である芳香族ポリカーボネート樹脂を含有する層であることを特徴とする有機★



(ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及び $\text{R}^4$ は独立して置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基又はハロゲン原子である。また $a$ 及び $b$ は各々独立して0~4の整数であり、 $c$ 及び $d$ は各々独立して0~3の整数であり、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ がそれぞれに複数個存在するときは同一でも異なってもよい。 $\text{Y}$ は40 単結合、炭素原子数2~12の直鎖状のアルキレン基、

置換もしくは無置換の炭素原子数3~12の分岐状のアルキレン基、一つ以上の炭素数1~10のアルキレン基と一つ以上の酸素原子及び/又は硫黄原子から構成される二価基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、又は下記式

【化5】



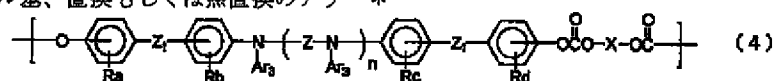
から選ばれ、 $Z^1$ 、 $Z^2$ は置換もしくは無置換の脂肪族の二価基又は置換もしくは無置換のアリレン基を表し、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^{12}$ はハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリール基を表す。また $R^8$ と $R^7$ は結合して炭素数5～12の炭素環を形成してもよく、 $R^{11}$ と $R^{10}$ は単結合又は炭素数1～4のアルキレン基を表し、 $R^{13}$ と $R^{14}$ は各々独立して置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリー\*

\*ル基を表し、 $e$ と $g$ は0～4の整数、 $f$ は1又は2、 $h$ は0～20の整数、 $i$ は0～2000の整数を表す。]

20 【請求項4】 上記一般式(1)で表される構成単位が、上記一般式(2)で表される構成単位であることを特徴とする請求項3記載の有機薄膜EL素子。

【請求項5】 上記芳香族ポリカーボネート樹脂が下記一般式(4)で表される芳香族ポリカーボネート樹脂であることを特徴とする請求項3記載の有機薄膜EL素子。

【化6】



(式(4)中、 $Ra$ 、 $Rb$ 、 $Rc$ 、 $Rd$ 、 $Ar1$ 、 $Ar2$ 、 $Ar3$ 、 $Ar4$ 、 $Z$ 、 $X$ 及び $n$ は上記一般式(2)及び(3)の定義と同一である。)

【請求項6】 上記芳香族ポリカーボネート樹脂を含有する層が、電子輸送性物質をさらに含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の有機薄膜EL素子。

【請求項7】 上記芳香族ポリカーボネート樹脂を含有する層が、電子輸送性物質と発光性物質とをさらに含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の有機薄膜EL素子。

【請求項8】 上記発光層が少なくとも1層のホール注入輸送層を含む複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層であり、該ホール注入輸送層の少なくとも1層が上記芳香族ポリカーボネート樹脂を含有する層であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の有機薄膜EL素子。

【請求項9】 上記発光層が、上記芳香族ポリカーボネート樹脂を含有する層と、少なくとも1層のホール注入輸送層、少なくとも1層の電子注入輸送層、少なくとも1

1層の両注入輸送層とから選ばれる一つ以上とから構成されていることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の有機薄膜EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規な有機薄膜EL素子に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、発光特性に優れ、安定な有機薄膜EL素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機薄膜EL素子は、自己発光型であるために視野角依存性に富む、視認性が高い、さらには薄膜型の完全固体素子であるために省スペース化が図れる等の観点から注目され、近年実用化研究が展開されている。しかしながら、現状では、エネルギー変換効率や発光量子効率のさらなる向上、経時での有機薄膜の安定性の向上など解決すべき問題が多数ある。

【0003】 これまで、有機薄膜EL素子としては低分子を利用したものと高分子を利用したものが報告されて

いる。低分子系においては、種々の積層構造の採用により高効率化の実現が、またドーピング法をうまくコントロールすることにより耐久性の向上が報告されている。しかし、低分子集合体の場合には、長時間における経時での膜状態の変化が生じることが報告されており、膜の安定性に関して本質的な問題点を抱えている。一方、高分子系材料においては、これまで、主にPPV (poly-p-phenylenevinylene) 系列やpoly-thiophene等について精力的に検討が行われてきた。しかしながら、これらの材料系は純度を上げることが困難であることや、本質的に蛍光量子収率が低いことが問題点として挙げられ、高性能なEL素子は得られていないのが現状である。しかし、高分子材料は本質的にガラス状態が安定であることを考慮すると、高蛍光量子効率を付与することができれば優れたEL素子の構築が可能となるため、この分野でさらなる改良が行われている。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、高分子材料を用い\*

\*た、優れた発光特性を有すると共に耐久性に優れた有機薄膜EL素子を提供することを目的とする。

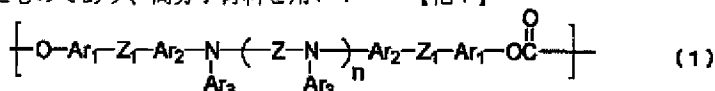
#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、電荷輸送性を有し、耐熱性、機械的強度、経時安定性に優れたポリカーボネート樹脂を構成成分とすることによって有機薄膜EL素子の耐久性を改善することができるを見出し、さらに、下記芳香族ポリカーボネート樹脂を含有する発光層を有するEL素子が優れた発光特性を有することを見出した。すなわち、本発明は以下の【1】～【9】からなる。

【0006】【1】 互いに対向する陽極と陰極間に、少なくとも1層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機薄膜EL素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも1層が下記一般式(1)で表される芳香族ポリカーボネート樹脂を含有する層であることを特徴とする有機薄膜EL素子。

#### 【0007】

#### 【化7】

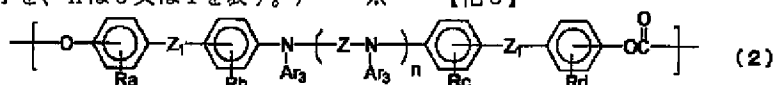


(式(1)中、 $\text{Ar}_1$ 及び $\text{Ar}_2$ は置換もしくは無置換のアリレン基、 $\text{Ar}_3$ は置換もしくは無置換のアリール基、 $\text{Z}$ はアリレン基又は $-\text{Ar}_4-\text{Z}_a-\text{Ar}_4-$ を表し、 $\text{Ar}_4$ は置換もしくは無置換のアリレン基、 $\text{Z}_a$ は単結合、酸素原子、硫黄原子又はアルキレン基、 $\text{Z}_1$ は酸素原子又は硫黄原子を、 $n$ は0又は1を表す。)

※【0008】【2】 上記芳香族ポリカーボネート樹脂が下記一般式(2)で表される芳香族ポリカーボネート樹脂であることを特徴とする上記【1】記載の有機薄膜EL素子。

#### 【0009】

#### 【化8】

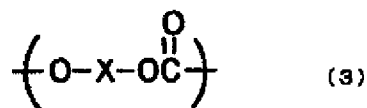


(式(2)中、 $\text{Ra}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Rc}$ 及び $\text{Rd}$ は置換もしくは無置換のアルキル基を表し、 $\text{Ar}_3$ 、 $\text{Z}$ 、 $\text{Z}_1$ 及び $n$ は上記一般式(1)の定義と同一である。)

【0010】【3】 互いに対向する陽極と陰極間に、少なくとも1層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機薄膜EL素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも1層が上記一般式(1)で表される構成単位と下記一般式(3)で表される構成単位とからなり、一般式(1)で表される構成単位の組成比を $k$ 、一般式(3)で表される構成単位の組成比を $j$ としたときに、組成比の割合が $0 < k / (k + j) \leq 1$ である芳香族ポリカーボネート樹脂を含有する層であることを特徴とする有機薄膜EL素子。

#### ★【0011】

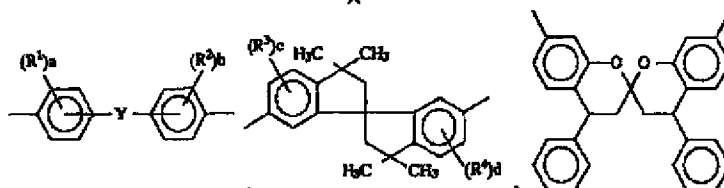
#### 【化9】



【式(3)中、 $\text{X}$ は置換又は無置換の脂肪族二価基、置換又は無置換の環状脂肪族二価基、置換又は無置換の芳香族二価基、又はこれらを連結してできる二価基、又は、

#### 【0012】

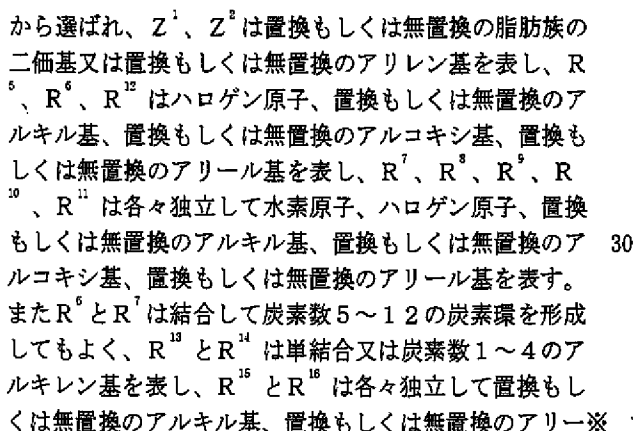
#### 【化10】



8

\* 置換もしくは無置換の炭素原子数3～12の分岐状のアルキレン基、一つ以上の炭素数1～10のアルキレン基と一つ以上の酸素原子及び／又は硫黄原子から構成される二価基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、又は下記式

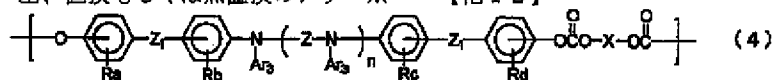
【化 1 1】



【0014】[4] 上記一般式(1)で表される構成単位が、上記一般式(2)で表される構成単位であることを特徴とする上記[3]記載の有機薄膜EL素子。

【 0 0 1 6 】

【化 12】

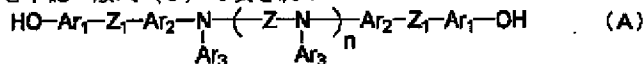


ール注入輸送層を含む複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層であり、該ホール注入輸送層の少なくとも1層が上記芳香族ポリカーボネート樹脂を含有する層であることを特徴とする上記[1]～[7]のいずれかに記載の有機薄膜EL素子。

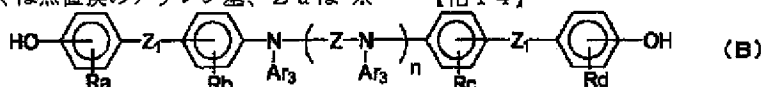
【0020】[9] 上記発光層が、上記芳香族ポリカーボネート樹脂を含有する層と、少なくとも1層のホール注入輸送層、少なくとも1層の電子注入輸送層、少なくとも1層の両注入輸送層とから選ばれる一つ以上とから構成されていることを特徴とする上記[1]～[7]のいずれかに記載の有機薄膜EL素子。

【0021】以下に本発明の有機薄膜EL素子に用いる

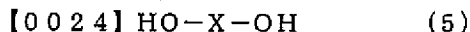
芳香族ポリカーボネート樹脂について詳細に説明する。まず、そのポリカーボネート樹脂の製造方法について説明する。本発明に用いるポリカーボネート樹脂は、従来ポリカーボネート樹脂の製造法として公知の、ビスフェノールと炭酸誘導体との重合と同様の方法で製造できる。すなわち、下記一般式(A)あるいは(B)で表される電荷輸送能を有するジオールを少なくとも1種以上使用し、あるいは、これらと下記一般式(5)で表され\*



(式(A)中、 $\text{Ar}_1$ 及び $\text{Ar}_2$ は置換もしくは無置換のアリレン基、 $\text{Ar}_3$ は置換もしくは無置換のアリール基、 $\text{Z}$ はアリレン基又は $-\text{Ar}_4-\text{Z}_a-\text{Ar}_4-$ を表し、 $\text{Ar}_4$ は置換もしくは無置換のアリレン基、 $\text{Z}_a$ は※



(式(B)中、 $\text{Ra}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Rc}$ 及び $\text{Rd}$ は置換もしくは無置換のアルキル基を表し、 $\text{Ar}_3$ 、 $\text{Z}$ 、 $\text{Z}_1$ 及び $n$ は上記一般式(A)における定義と同一である。)



(式(5)中、 $\text{X}$ は上記一般式(3)における $\text{X}$ の定義と同一である。)

【0025】ポリカーボネート樹脂製造の際の上記ハロゲン化カルボニル化合物を用いる方法において、ハロゲン化カルボニル化合物としては、ホスゲンの代わりにホスゲンの2量体であるトリクロロメチルクロロホーマートやホスゲンの3量体であるビス(トリクロロメチル)カーボネートも有用であり、塩素以外のハロゲンより誘導されるハロゲン化カルボニル化合物、例えば、臭化カルボニル、ヨウ化カルボニル、フッ化カルボニルも有用である。これら公知の製造法については例えばポリカーボネート樹脂ハンドブック(編者:本間精一、発行:日刊工業新聞社)等に記載されている。

【0026】上記したように、一般式(A)あるいは(B)で表される電荷輸送能を有するジオール1種以上と併用して上記一般式(5)で表されるジオールを使用し、機械的特性等の改良された共重合体とすることができる。この場合、一般式(5)で表されるジオールを1種あるいは複数併用してもよい。一般式(A)あるいは(B)で表される電荷輸送能を有するジオールと一般式(5)で表されるジオールとの割合は所望の特性に応じた広い範囲から選択することができる。

【0027】又、適当な重合操作を選択することによって共重合体の中でもランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、ランダム交互共重合体、ランダムブロック共重合体等を得ることができる。例えば、一般式(A)あるいは(B)で表される電荷輸送能を有するジオールと一般式(5)で表されるジオールをはじめから均一に混合してホスゲンとの縮合反応を行えばランダム

\*るジオールとを併用し、ビスアリールカーボネートとのエステル交換法やホスゲン等のハロゲン化カルボニル化合物との溶液又は界面重合法、あるいはジオールから誘導されるビスクロロホーマート等のクロロホーマートを用いる方法等により製造される。

【0022】

【化13】

※単結合、酸素原子、硫黄原子又はアルキレン基、 $\text{Z}_1$ は酸素原子又は硫黄原子を、 $n$ は0又は1を表す。)

【0023】

【化14】

共重合体を得られる。又、幾種類かのジオールを反応の途中から加えることによりランダムブロック共重合体を得られる。又、一般式(5)で表されるジオールから誘導されるビスクロロホーマートと一般式(A)あるいは(B)で表される電荷輸送能を有するジオールとの縮合反応を行えば交互共重合体を得られる。この場合、逆に一般式(A)あるいは(B)で表される電荷輸送能を有するジオールから誘導されるビスクロロホーマートと一般式(5)で表されるジオールとの縮合反応によっても同様に交互共重合体を得られる。又、これらビスクロロホーマートとジオールとの縮合反応の際、ビスクロロホーマート及びジオールを複数使用することによりランダム交互共重合体を得られる。

【0028】重合条件等の詳細については本発明者等がすでに提案した特願2000-60722号、発明の名称「芳香族ポリカーボネート樹脂及び電子写真用感光体」に開示されている。

【0029】以上のようにして得られたポリカーボネート樹脂は重合中に使用した触媒や酸化防止剤、又、未反応のジオールや末端停止剤、又、重合中に発生した無機塩等の不純物を除去して使用される。これら精製操作も先のポリカーボネート樹脂ハンドブック(編者:本間精一、発行:日刊工業新聞社)等に記載されている従来公知の方法を使用できる。

【0030】本発明に用いる芳香族ポリカーボネート樹脂の好ましい分子量は、ポリスチレン換算数平均分子量で1000~50000であり、より好ましくは1000~20000である。又、上記の方法にしたがって製造された芳香族ポリカーボネート樹脂には、必要に応じて酸化防止剤、光安定剤、熱安定剤、滑剤、可塑剤等の添加剤を加えることができる。

【0031】次に本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂の主要な単位である一般式(A)及び(B)についてさ

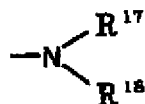


らに詳細に説明する。上記一般式(A)、(B)中Ar<sub>1</sub>は置換もしくは無置換のアリール基を表す。Ar<sub>1</sub>の置換もしくは無置換のアリール基としては、以下のものを挙げる事ができる。フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ピレニル基、フルオレニル基、9,9-ジメチル-2-フルオレニル基、アズレニル基、アントリル基、トリフェニレニル基、クリセニル基、フルオレニリデンフェニル基、5H-ジベンゾ

[a, d]シクロヘプテニリデンフェニル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、フリル基、ベンゾフラニル基、カルバゾリル基、ピリジニル基、ピロリジル基、オキサゾリル基等が挙げられ、これらは置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルキル基を有するアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子及び/又は下記一般式で表されるアミノ基を置換基として有していてもよい。

【0032】

【化15】



式中、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>は置換もしくは無置換のアルキル基、Ar<sub>1</sub>で定義される置換もしくは無置換のアリール基を表すと共にR<sup>17</sup>とR<sup>18</sup>が共同で環を形成したり、アリール基上の炭素原子と共同で環を形成してもよい。このような具体例としてピペリジノ基、モルホリノ基、ユロリジル基等が挙げられる。

【0033】一般式(A)において、Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>は上記Ar<sub>1</sub>で示したアリール基から誘導される二価基を表す。

【0034】一般式(A)及び(B)において、Zはアリレン基または-Ar<sub>1</sub>-Za-Ar<sub>1</sub>-を表す。アリレン基としてはフェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、ターフェニレン、ピレン-1,6-ジイル、フルオレン-2,7-ジイル、9,9-ジメチルフルオレン-2,7-ジイル、チオフェン-2,5-ジイル、フラン-2,5-ジイル、N-エチルカルバゾール-3,6-ジイル等が挙げられ、これらは置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基及びハロゲン原子を置換基として有してもよい。

【0035】Zが-Ar<sub>1</sub>-Za-Ar<sub>1</sub>-で表される場合、Ar<sub>1</sub>としてはフェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、ターフェニレン等が挙げられ、これらは置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基及びハロゲン原子を置換基として有してもよい。

【0036】一般式(B)におけるRa、Rb、Rc及

びRdは、置換もしくは無置換のアルキル基であり、以下のものを挙げる事ができる。

【0037】炭素数1~5の直鎖又は分岐のアルキル基であり、これらのアルキル基は更にフッ素原子、シアノ基、フェニル基又はハロゲン原子もしくは炭素数1~5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基で置換されたフェニル基を含有していてもよい。具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、t-ブチル基、s-ブチル基、n-ブチル基、i-ブチル基、トリフルオロメチル基、2-シアノエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基等が挙げられる。

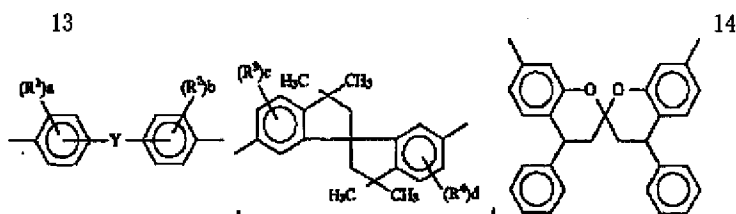
【0038】これら一般式(A)あるいは(B)で表される電荷輸送能を有するジオールの製造方法については、先に示した特願2000-60722号に開示されている。

【0039】一般式(5)のXが脂肪族の二価基、環状脂肪族の二価基である場合のジオールの代表的具体例は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,5-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,6-ヘキサジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,3-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、キシリレンジオール、1,4-ビス(2-ヒドロキシエチル)ベンゼン、1,4-ビス(3-ヒドロキシプロピル)ベンゼン、1,4-ビス(4-ヒドロキシブチル)ベンゼン、1,4-ビス(5-ヒドロキシペンチル)ベンゼン、1,4-ビス(6-ヒドロキシヘキシル)ベンゼン、イソホロンジオール等である。

【0040】また、一般式(5)のXが芳香族の二価基である場合としては上記一般式(A)及び(B)におけるAr<sub>1</sub>として定義された置換もしくは無置換のアリール基から誘導される二価基を挙げる事ができる。また、Xは以下に示される二価基をも表す。

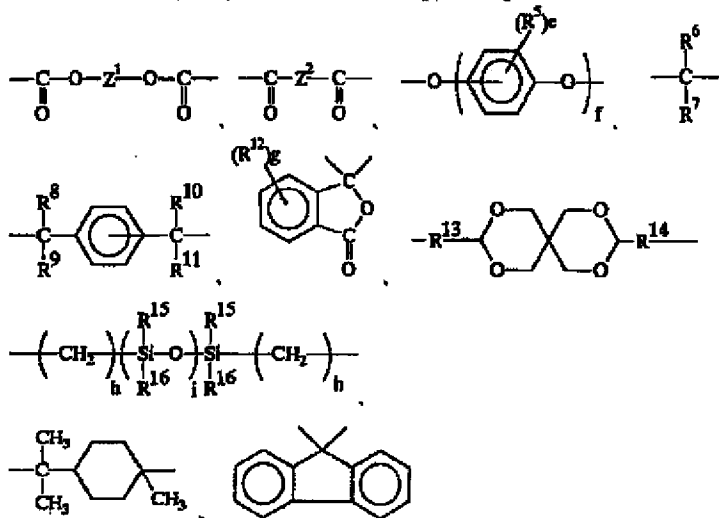
【0041】

【化16】



\* レン基、置換もしくは無置換の炭素原子数3～12の分岐状のアルキレン基、一つ以上の炭素数1～10のアルキレン基と一つ以上の酸素原子及び／又は硫黄原子から構成される二価基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、又は下記一般式

【化 1 7】



$\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CHEtOCHEtO}$ ,  $\text{C}$   
 $\text{HCH}_3\text{O}$ ,  $\text{SCH}_2\text{OCH}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ,  $\text{OCH}_2$   
 $\text{OCH}_2\text{O}$ ,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ,  $\text{OC}$   
 $\text{H}_2\text{CHCH}_3\text{OCH}_2\text{CHCH}_3\text{O}$ ,  $\text{SCH}_2\text{S}$ ,  $\text{SCH}_2$   
 $\text{CH}_2\text{S}$ ,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$   
 $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ,  $\text{SCH}_2$   
 $\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}$   
 $\text{H}_2\text{CH}_2\text{S}$ 等が挙げられる。

【0046】これらのYの中で、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基はいずれも本明細書中で定義された置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基と同様である。

又、上記YにおけるZ<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>が置換もしくは無置換の脂肪族の二価基である場合としては、上記Xが脂肪族の二価基、環状脂肪族の二価基である場合のジオールからヒドロキシ基を除いた二価基を挙げることができる。又、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>が置換もしくは無置換のアリレン基である場合としては本明細書中で定義された置換もしくは無置換のアリール基から誘導される二価基を挙げることができ

る。

【0047】一般式(5)のXが芳香族の二価基である場合の好ましいジオールの代表的具体例としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-ジメチルプロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノナン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-sec-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘプタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ

フェニル)ノルボルナン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルエーテル、エチレングリコールビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジフェニル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ケトン、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-6, 6'-ジヒドロキスピロ(ビス)インダン、3, 3', 4, 4'-テトラヒドロ-4, 4', 4', 4'-テトラメチル-2, 2'-スピロビス(2H-1-ベンゾピラン)-7, 7'-ジオール、トランス-2, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-ブテン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)キサントレン、1, 6-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 6-ヘキサジオン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチル- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-p-キシレン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチル- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-キシレン、2, 6-ジヒドロキシジベンゾ-p-ジオキシン、2, 6-ジヒドロキシアントレン、2, 7-ジヒドロキシフェノキサチン、9, 10-ジメチル-2, 7-ジヒドロキシフェナジン、3, 6-ジヒドロキシジベンゾフラン、3, 6-ジヒドロキシジベンゾチオフェン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシピレン、ヒドロキノ、レゾルシン、4-ヒドロキシフェニル-4-ヒドロキシベンゾエート、エチレングリコール-ビス(4-ヒドロキシベンゾエート)、ジエチレングリコール-ビス(4-ヒドロキシベンゾエート)、トリエチレングリコール-ビス(4-ヒドロキシベンゾエート)、p-フェニレン-ビス(4-ヒドロキシベンゾエート)、1, 6-ビス(4-ヒドロキシベンゾイルオキシ)-1H, 1H, 6H, 6H-パーフルオロヘキサン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシベンゾイルオキシ)-1H, 1H, 4H, 4H-パーフルオロブタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)テトラメチルジシロキサン、フェノール変性シ

リコーンオイル等が挙げられる。又、ジオール2モルとイソフタルイクロライド又はテレフタルイクロライド1モルとの反応により製造されるエステル結合を含む芳香族ジオール化合物も有用である。

【0048】以上一般式(5)について説明したが同一の記号については他の一般式中でも同じ定義である。

【0049】以上で説明した芳香族ポリカーボネート樹脂はホール輸送性と蛍光性とを併せ持つので有機薄膜EL素子においては電荷輸送材及び発光材のいずれとしても使用できる。

【0050】本発明の有機薄膜EL素子における発光層のうち上記の芳香族ポリカーボネート樹脂を含有する層は、スピンコート法やキャスト法等の公知の方法によって薄膜化することができる。上記芳香族ポリカーボネート樹脂はジクロロメタンやテトラヒドロフラン等の有機溶媒に容易に溶解する。従って上記芳香族ポリカーボネート樹脂を溶解できる適当な溶媒により適当な濃度の溶液を作製し、これを用いて上記方法等により塗工し薄膜を作製できる。電子輸送性物質や発光性物質との混合膜を作製する場合は上記芳香族ポリカーボネート樹脂溶液にそれらの物質を共に溶解させて塗工すれば作製できる。また、異種のポリマーは相溶しにくい性質を利用して、一種のポリマー媒体中に他種のポリマー微小分散相を形成するような膜を作製することもできる。この場合樹脂種の組み合わせや混合比を変えた混合溶液を作製し、これを用いて同様な湿式成膜法で塗工すればよい。このような膜に於いては上記一般式(1)で表される芳香族ポリカーボネート樹脂をポリマー媒体として使用してもよいし、微小分散相として使用してもよい。これらの膜は通常20 $\mu$ m以下と薄いので、塗工前に孔径0.45 $\mu$ m以下、より好ましくは孔径0.1 $\mu$ m以下のフィルターで溶液を濾過して使用するのが好ましい。有機薄膜EL素子における発光層が複数の有機化合物薄膜からなり、低分子化合物層を有する場合には湿式成膜法以外に真空蒸着法やスパッタ法等の乾式成膜法を利用することができる。

【0051】有機薄膜EL素子の発光層は、有機化合物薄膜単層で構成されていてもよく、複数層から構成されていてもよい。発光層が有機化合物薄膜単層から構成される場合、その層は、ポリカーボネート樹脂単独から構成されていてもよいし、この層に電子輸送性を有する低分子化合物を分散させたり、他の高分子化合物をブレンドしてもよく、また他の電荷輸送性ポリマーをブレンドしてもよい。さらにはこの層に蛍光量子効率の極めて高い蛍光分子(発光性物質)を微量ドーピングすることもでき、これは発光の高効率化に有効である。

【0052】電子輸送性物質としては、電子を輸送する能力を持つ既存の材料を使用することができる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェニキノ

酸、フルオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とその誘導体やこれまで優れた電子輸送性を有する事が報告されているオキサジアゾール誘導体やトリアゾール誘導体を利用することが可能である。

【0053】蛍光量子効率の極めて高い蛍光分子としては、溶液状態において強い蛍光を示すレーザー色素等やこれまで有機薄膜EL素子に発光材として使用されてきた既存の低分子蛍光性材料を利用することが可能である。例えば、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアン、イミダゾールキノレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン等及びそれらの誘導体がある。

【0054】さらに、本発明の有機薄膜EL素子は、発光層を複数層から構成することも可能である。すなわち、ポリカーボネート樹脂含有層の上部にさらにスピンコート法や真空蒸着法により電子注入輸送層や発光材を含む層等を積層することが可能である。また、ポリカーボネート樹脂含有層を形成する前に、ホール注入輸送層を形成することも性能向上に有効な場合がある。

【0055】ホール注入輸送層を構成する材料としては、これまで有機薄膜EL素子において機能することが報告されている、フタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、トリフェニルアミン系化合物、ポリシラン等の既存材料を利用することが可能である。

【0056】上記の様に形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、通常5nm~20 $\mu$ mの範囲で選ばれる。更に好ましくは5nm~0.2 $\mu$ mの範囲である。膜厚はピンホール等の膜欠陥の発生や発光波長での素子内での光干渉や膜厚増加による印加電圧の上昇等を加味して調整される。

【0057】本発明における有機薄膜EL素子の陽極としては4eV好ましくは4.8eVより大きな仕事関数を持つ金属、合金、酸化金属等が利用される。このような電極材料の具体例としては金、白金、パラジウム、銀、タングステン、ニッケル、コバルト、ITO、CuI、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の透明電極の利用が挙げられる。特にITO基板が好適である。ITO基板の場合表面の平滑なものが好ましく、また表面の汚れを良く洗浄して使用する。洗浄法としては既知の方法でよいがオゾン雰囲気下での紫外線照射や酸素雰囲気下でのプラズマ

処理を行ったものが好適である。

【0058】一方、陰極としては、仕事関数の4 eVより小さい金属、合金等が利用される。このような物質の具体例としては、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、リチウム、アルミニウム、サマリウム及びこれらの合金等が利用できる。

【0059】有機薄膜EL素子を面発光素子として使用する場合は、これらの電極は少なくとも一方が素子の発光波長領域において十分透明であり、その反対側は発光波長領域において十分反射率が高いことが望まれる。透明電極としては先に述べたITOが好ましく、その基板も透明なガラス板やプラスチック板が使用される。一方、端面発光素子として使用する場合には電極は透明である必要は無い。

【0060】又、得られた有機薄膜EL素子の環境の湿度、雰囲気に対する安定性向上のために素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することが有効である。

【0061】このようにして得られた本発明の有機薄膜EL素子の陽極にプラスを陰極にマイナスを接続し、電圧を印加するとEL発光が観測できる。

【0062】有機薄膜EL素子では通電によりジュール熱が発生しその熱により発光層の再結晶化、凝集の進行等や低分子材料の拡散が生じ、これらはいずれも素子の耐久性を低下させる。本発明の有機薄膜EL素子では発光層に融点温度が高いアモルファス状態の安定な芳香族ポリカーボネート樹脂を使用するため、結晶化や凝集による素子劣化や拡散による素子劣化を抑制することができる、良好な耐久性を有する素子を得ることができる。

【0063】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の有機薄膜EL素子に用いる芳香族ポリカーボネート樹脂の製造に用いるジフェノール化合物の製造例1～11、及び芳香族ポリカーボネート樹脂の製造例1～18を記載し、本発明をより具体的に説明する。

【0064】＜ジフェノール化合物の製造例1＞

（ジメトキシ体の製造）p-トルイジン2.54 g、4-ヨード-4'-メトキシジフェニルエーテル17.0 g、無水炭酸カリウム7.20 g及び銅粉0.83 gをニトロベンゼン40 mlに採り窒素気流下9時間加熱還流した。室温まで放冷後不溶部を濾過除去し、溶媒を減圧下留去して淡褐色の油状物を得た。これをシリカゲルカラムクロマト処理（溶離液；トルエン/n-ヘキサン＝5/1 vol.）した後、エタノール-トルエンの混合溶媒から再結晶して無色板状晶の4-メチル-4', 4''-ビス（4-メトキシフェノキシ）トリフェニルアミン3.87 gを得た。

融点 115.5～116.5℃

# 元素分析値 (%)

	実測値	(計算値)
C	78.54	(78.69)
H	5.77	(5.82)
N	2.69	(2.78)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) ; δ (ppm)

2.29 (CH<sub>3</sub>, 3H)

3.78 (OCH<sub>3</sub>, 6H)

6.82～7.04 (Aromatic, 20H)

【0065】（ジフェノール化合物の製造）得られた4-メチル-4', 4''-ビス（4-メトキシフェノキシ）トリフェニルアミン7.90 gを乾燥塩化メチレン50 mlに溶解し、これに窒素気流下、三臭化ホウ素8.40 gを塩化メチレン25 mlに溶解した溶液を0～3℃で50分を要して滴下した。滴下後室温にて30分攪拌した後、水を加え酢酸エチルで抽出し、有機層を5%炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄、ついで水洗したのち溶媒を減圧下留去して淡褐色の油状物を得た。これをシリカゲルカラムクロマト処理（溶離液；トルエン/酢酸エチル＝5/1 vol.）して無色ガラス質の4-メチル-4', 4''-ビス（4-ヒドロキシフェノキシ）トリフェニルアミン6.30 gを得た。




# 元素分析値 (%)

	実測値	(計算値)
C	78.00	(78.29)
H	5.33	(5.31)
N	2.81	(2.95)

【0066】＜ジフェノール化合物の製造例2～4＞ジフェノール化合物の製造例1の方法に準じてジメトキシ体を得、ついで表1に示すジフェノール化合物を得た。

【0067】

【表1】

表1	製造例 No.	ジフェノール化合物	融点 (°C)	元素分析 (%)	実測値 (計算値)
	2		150.5~152.0	80.76 (80.42)	4.96 (5.07) 2.55 (2.61)
	3		ガラス質	77.74 (78.09)	4.90 (4.93) 2.37 (2.53)
	4		127.2 (TG-DTA吸熱ピーク)	80.50 (80.42)	5.12 (5.07) 2.47 (2.61)

#### 【0068】＜ジフェノール化合物の製造例5＞

(ジメトキシ体の製造) N, N'-ビス[4-(4-メトキシフェノキシ)フェニル]ジフェニルエーテル-4, 3'-ジアミン8.62g、ヨードベンゼン50.0g、炭酸カリウム15.5g及び銅粉0.96gを窒素気流下18時間加熱還流した。室温まで放冷後不溶部を濾過除去し、溶媒を減圧下留去して淡褐色の油状物を得た。これをシリカゲルカラムクロマト処理(溶離液; トルエン/n-ヘキサン=4/1 vol.)して無色油状物のN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス[4-(4-メトキシフェノキシ)フェニル]ジフェニルエーテル-4, 3'-ジアミン9.8gを得た。赤外吸収スペクトル(液膜法)では1220cm<sup>-1</sup>、1040cm<sup>-1</sup>にエーテルの伸縮振動が認められた。

【0069】(ジフェノール化合物の製造) 得られたN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス[4-(4-メト

22

キシフェノキシ)フェニル]ジフェニルエーテル-4, 3'-ジアミン9.8gを乾燥塩化メチレン50mlに溶解し窒素気流下、三臭化ホウ素6.56gを塩化メチレン20mlに溶解した溶液を0~2℃で40分を要して滴下した。滴下後室温にて4時間攪拌した後、水を加え有機層を水、5%炭酸水素ナトリウム水溶液、ついで水で洗浄したのち溶媒を減圧下留去して淡褐色の油状物を得た。これをシリカゲルカラムクロマト処理(溶離液; トルエン/酢酸エチル=5/1 vol.)して無色ガラス質のN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス[4-(4-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]ジフェニルエーテル-4, 3'-ジアミン6.12gを得た。

#### 元素分析値 (%)

	実測値	(計算値)
C	79.86	(79.97)
H	5.06	(5.04)
N	3.59	(3.89)

#### 【0070】＜ジフェノール化合物の製造例6＞

(ジメトキシ体の製造) N, N'-ジフェニルベンジジン7.40g、4-ヨード-3'-メトキシジフェニルエーテル16.00g、炭酸カリウム15.43g及び活性化銅粉末0.78gをオルトジクロロベンゼン45mlに採り、窒素気流下水を系外に除きながら30時間加熱還流した。室温まで放冷した後、濾過助剤を用いて不溶部を除去し濾液を減圧下乾固した後、シリカゲルカラムクロマト処理(溶離液; トルエン/ヘキサン=4/1)し無色粉末のN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス[4-(3-メトキシフェノキシ)フェニル]ベンジジン13.40gを得た。

30 融点 ガラス質

#### 元素分析値 (%)

	実測値	(計算値)
C	81.82	(81.99)
H	5.73	(5.51)
N	3.52	(3.82)

【0071】(ジフェノール化合物の製造) 得られたN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス[4-(3-メトキシフェノキシ)フェニル]ベンジジンを製造例5で示した方法に準じて脱メチル化を実施しN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス[4-(3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]ベンジジンを得た。

融点 212.0℃ (TG-GTA 吸熱ピーク)

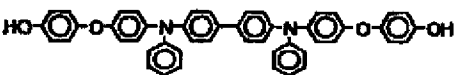
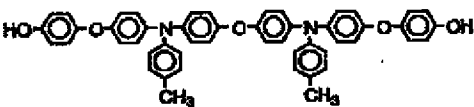
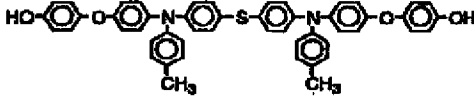
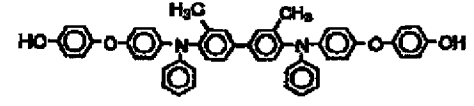
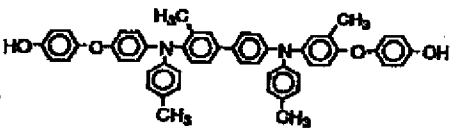
#### 元素分析値 (%) 実測値 (計算値)

C	81.52 (81.79)
H	5.02 (5.16)
N	3.78 (3.98)

【0072】＜ジフェノール化合物の製造例7~11＞ジフェノール化合物の製造例6に準ずる方法によりジメトキシ体を得、ついで表2に示すジフェノール化合物を得た。

【0073】

\* \* 【表2】

製造例 No.	ジフェノール化合物	融点(°C)	元素分析(%) 実測値(計算値)		
			C	H	N
7		232.5 (DSC吸熱ピーク)	81.74 (81.79)	5.12 (5.16)	3.72 (3.98)
8		132.0 (TG-DTA吸熱ピーク)	79.95 (80.19)	5.31 (5.38)	3.43 (3.74)
9		111.2 (TG-DTA吸熱ピーク)	78.30 (78.50)	5.20 (5.28)	3.57 (3.88)
10		ガラス質 (T <sub>g</sub> 95.2)	82.31 (81.94)	5.44 (5.50)	3.70 (3.82)
11		ガラス質 (T <sub>g</sub> 72.2)	82.08 (82.08)	5.87 (5.83)	3.37 (3.88)

【0074】＜ポリカーボネート樹脂の製造例1＞ジフェノール化合物の製造例1で得られたジフェノール化合物2.69g、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン1.97g及び4-tert-ブチルフェノール39mgを水酸化ナトリウム2.60gとナトリウムヒドロサルファイト83mgを水33mlに溶解した溶液とともに、窒素気流下20分室温撹拌した。激しく撹拌しながら20℃にてビス(トリクロロメチル)カーボネート2.31gを塩化メチレン28mlに溶解した溶液を一度に加え15分撹拌を行った後、トリエチルアミン1滴を加え室温にて1時間撹拌した。内容物を塩化メチレンで希釈した後、有機層を分液し、これを3%の水酸化ナトリウム水溶液、2%の塩酸水溶液の順で洗浄し、その後水層の電導度が蒸留水の電導度とほぼ等しくなるまで蒸留水洗浄した。有機層を多量のメタノール中に滴下し、濾過、乾燥して無色のポリカーボ

30

ネート樹脂No. 1を4.18g得た。


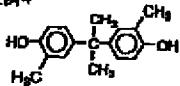
【0075】表3に分析結果を示した。表中の組成比は本明細書中で示したk及びjを表す。また表中の分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量及び重量平均分子量を表す。示差走査熱量測定から求めたガラス転移温度を併せて表3に示した。

【0076】＜ポリカーボネート樹脂の製造例2～18＞ポリカーボネート樹脂の製造例1で使用したジフェノール化合物及びジオール化合物を表3に示したものに代えた他はポリカーボネート樹脂の製造例1に準じて本発明に用いる芳香族ポリカーボネート樹脂を得た。分析結果を併せて表3に示した。

【0077】

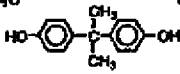
【表3】

表3-1

樹脂製造例 No.	使用した ジフェノール化合物	使用した ジオール化合物	ポリマー組成比		数平均分子量 ( $\times 10^4$ )	重量平均分子量 ( $\times 10^4$ )	ガラス転移温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	元素分析(%)実測値/計算値		
			k	i				C	H	N
1 (樹脂No.1)	ジフェノール製造例1 配位化合物		0.436	0.564	4.37	9.85	159.9	77.14 /77.02	5.42 /5.29	1.54 /1.58
(以降ビスフェノールZとする)										
2 (樹脂No.2)	ジフェノール製造例3 配位化合物	ビスフェノールZ	0.390	0.610	4.24	9.45	154.3	77.01 /77.05	5.24 /5.15	1.26 /1.35
3 (樹脂No.3)	ジフェノール製造例5 配位化合物	ビスフェノールZ	0.320	0.680	4.13	9.69	153.7	78.02 /78.22	5.25 /5.31	1.85 /2.04
4 (樹脂No.4)	ジフェノール製造例2 配位化合物	ビスフェノールZ	0.369	0.631	5.44	14.14	174.1	78.20 /78.27	5.19 /5.22	1.32 /1.38
5 (樹脂No.5)	ジフェノール製造例4 配位化合物	ビスフェノールZ	0.399	0.601	3.26	9.53	161.0	78.51 /78.27	5.25 /5.23	1.36 /1.40
6 (樹脂No.6)	ジフェノール製造例4 配位化合物		0.389	0.611	3.88	13.61	182.4	77.98 /77.85	5.30 /5.33	1.26 /1.38
(以降ビスフェノールCとする)										

【表4】

表3-2

樹脂製造例 No.	使用した ジフェノール化合物	使用した ジオール化合物	ポリマー組成比		数平均分子量 ( $\times 10^4$ )	重量平均分子量 ( $\times 10^4$ )	ガラス転移温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	元素分析(%)実測値/計算値		
			k	i				C	H	N
7 (樹脂No.7)	ジフェノール製造例6 配位化合物	ビスフェノールZ	0.325	0.675	3.59	8.73	164.1	78.97 /78.16	5.32 /5.36	1.87 /2.09
8 (樹脂No.8)	ジフェノール製造例6 配位化合物	ビスフェノールC	0.316	0.684	2.78	8.76	140.1	78.50 /78.73	5.34 /5.48	1.88 /2.09
9 (樹脂No.9)	ジフェノール製造例6 配位化合物		0.294	0.706	3.26	9.39	154.7	78.26 /78.27	5.00 /5.08	1.78 /2.09
10 (樹脂No.10)	ジフェノール製造例7 配位化合物	ビスフェノールZ	0.245	0.755	2.89	7.24	182.3	78.61 /78.87	5.30 /5.61	1.86 /1.71
11 (樹脂No.11)	ジフェノール製造例7 配位化合物	ビスフェノールC	0.316	0.684	3.10	9.53	149.6	78.50 /78.49	5.55 /5.59	1.73 /1.86
12 (樹脂No.12)	ジフェノール製造例8 配位化合物	ビスフェノールZ	0.310	0.690	3.81	11.83	187.3	78.16 /78.36	5.55 /5.50	1.66 /1.96
13 (樹脂No.13)	ジフェノール製造例8 配位化合物	ビスフェノールC	0.301	0.699	4.09	10.02	140.7	77.84 /77.92	5.78 /5.62	1.73 /1.96

【表5】

表3-3

樹脂製造例 No.	使用した ジフェノール化合物	使用した ジオール化合物	ポリマー組成比		数平均分子量 ( $\times 10^4$ )	重量平均分子量 ( $\times 10^4$ )	ガラス転移温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	元素分析(%)実測値/計算値		
			k	i				C	H	N
14 (樹脂No.14)	ジフェノール製造例9 配位化合物	ビスフェノールZ	0.305	0.695	1.85	13.58	168.8	77.11 /77.49	5.40 /5.45	1.58 /1.92
15 (樹脂No.15)	ジフェノール製造例9 配位化合物	ビスフェノールC	0.296	0.704	3.99	14.74	144.6	76.79 /77.05	5.47 /5.57	1.43 /1.32
16 (樹脂No.16)	ジフェノール製造例7 配位化合物	(ホモポリマー)	1	0	5.52	29.5	194.8	80.49 /80.53	4.81 /4.89	3.81 /3.83
17 (樹脂No.17)	ジフェノール製造例10 配位化合物	ビスフェノールC	0.584	0.416	7.17	22.59	166.7	79.87 /78.88	5.22 /5.33	2.51 /2.94
18 (樹脂No.18)	ジフェノール製造例11 配位化合物	ビスフェノールC	0.486	0.514	4.88	14.70	165.0	78.14 /78.71	5.63 /5.67	2.34 /2.58



説明するが、本発明は、これらの実施例によってなんら限定されるものではない。

#### 【0079】実施例1

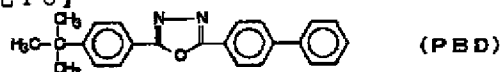
2mmのストライプ状にエッチングを行ったITO基板を煮沸アルコールにより洗浄し、さらに表面を酸素プラズマにより表面処理した。樹脂No. 1の芳香族ポリカーボネート樹脂の1.0wt%ジクロロメタン溶液を作製し、孔径0.1μmのメンブランフィルターで濾過した。この溶液を使用してITO基板上にスピコート法により100nmの膜厚で有機化合物薄膜の発光層を形成した。次いで十分乾燥を行った後に、蒸着装置内部に基板をセットし、 $10^{-4}$  Paの真空度にてマスクを介しMgAg合金層を200nm形成した。発光面のサイズは2mm×2mmであった。このようにして作製したEL素子にITOを陽極に、MgAgを陰極に接続したところ、印加電圧10Vにて緑色発光が観測された。また、この発光層は結晶化等の変質は起こさなかった。

#### 【0080】実施例2

実施例1におけるポリカーボネート樹脂のジクロロメタン溶液にさらに下記に示す2-(4-Biphenyl)-5-(4-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) を固形分の30wt%になるように溶解させた以外は、実施例1と同様にしてEL素子を作製した。このようにして作製したEL素子にITOを陽極に、MgAgを陰極に接続したところ、印加電圧10Vにて緑色発光が観測された。また、この発光層は結晶化等の変質は起こさなかった。

#### 【0081】

##### 【化18】

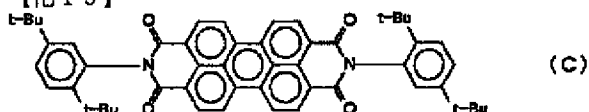


#### 【0082】実施例3

実施例1におけるポリカーボネート樹脂のジクロロメタン溶液に2-(4-Biphenyl)-5-(4-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) を固形分の30wt%と微量の下記構造のペリレン誘導体(C)を固形分の3wt%溶解させた以外は、実施例1と同様にしてEL素子を作製した。このようにして作製したEL素子にITOを陽極に、MgAgを陰極に接続したところ、印加電圧10Vにてオレンジ色の発光が観測された。また、この発光層は結晶化等の変質は起こさなかった。

#### 【0083】

##### 【化19】



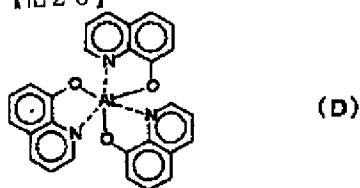
#### 【0084】実施例4

実施例1と同様に処理したITO基板上に、実施例1と同様のポリカーボネート樹脂のジクロロメタン溶液を用

いて、dipping法により実施例1と同様な膜を50nm形成した。次いで、十分乾燥を行った後に、蒸着装置内部に基板をセットし、 $10^{-4}$  Paの真空度にて下記構造(D)のAlq分子堆積膜を50nm形成し、さらに、マスクを介しMgAg合金層を200nm形成した。発光面のサイズは2mm×2mmであった。このようにして作製したEL素子にITOを陽極に、MgAgを陰極に接続したところ、印加電圧10Vにて緑色の発光が観測された。また、この発光層は結晶化等の変質は起こさなかった。

#### 【0085】

##### 【化20】



#### 【0086】実施例5

ポリカーボネート樹脂として樹脂No. 2の芳香族ポリカーボネート樹脂を用いた以外は実施例2と同様にEL素子を作製した。このようにして作製したEL素子にITOを陽極に、MgAgを陰極に接続したところ、印加電圧10Vにて緑色発光が観測された。また、この発光層は結晶化等の変質は起こさなかった。

#### 【0087】実施例6~21

ポリカーボネート樹脂として樹脂No. 2の芳香族ポリカーボネート樹脂の代わりに樹脂No. 3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17及び18の芳香族ポリカーボネート樹脂を用いた以外は、実施例5と同様にEL素子を作製した。このようにして作製したEL素子にITOを陽極に、MgAgを陰極に接続したところ、印加電圧10Vにて緑色発光が観測された。また、これら芳香族ポリカーボネート樹脂No. 3~18を用いた発光層は結晶化等の変質は起こさなかった。

#### 【0088】実施例22

2mmのストライプ状にエッチングを行ったITO基板を煮沸アルコールにより洗浄し、さらに表面を酸素プラズマにより表面処理した。この上にホール注入輸送層として銅フタロシアニン層を10nmの膜厚で真空蒸着により作製した。この上に実施例1で使用した樹脂No. 1の芳香族ポリカーボネート樹脂溶液を用いて90nmの膜厚でスピコート法により有機化合物薄膜を形成した。次いで、十分乾燥を行った後に、蒸着装置内部に基板をセットし、 $10^{-4}$  Paの真空度にてマスクを介しMgAg合金層を200nm形成した。発光面のサイズは2mm×2mmであった。このようにして作製したEL素子にITOを陽極に、MgAgを陰極に接続したところ、印加電圧10Vにて緑色発光が観測された。また、

この発光層は結晶化等の変質は起こさなかった。

#### 【0089】実施例 23

実施例 22 と同様にして ITO 基板上に銅フタロシアニン層と樹脂 No. 1 の芳香族ポリカーボネート樹脂を用いた有機化合物薄膜を作製した。この上に実施例 4 と同じように真空蒸着法により Alq 分子堆積膜を 50 nm 形成し、さらに、マスクを介し MgAg 合金層を 200 nm 形成した。発光面のサイズは 2 mm × 2 mm であった。このようにして作製した EL 素子に ITO を陽極に、MgAg を陰極に接続したところ、印加電圧 10 V にて緑色の発光が観測された。また、この発光層は結晶化等の変質は起こさなかった。

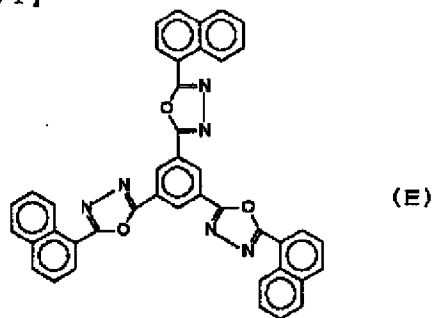
#### 【0090】実施例 24

まず、実施例 22 と同様にして ITO 基板上に銅フタロシアニン層を作製した。この上に実施例 3 で用いた樹脂 No. 1 の芳香族ポリカーボネート樹脂と PBD とベリレン誘導体 (C) の混合溶液を用いて、スピンコート法で有機化合物薄膜を作製した。さらに、下記構造 (E) のオキサジアゾール化合物を真空蒸着法で蒸着して 30 nm の電子輸送層を作製した。さらに、マスクを介し MgAg 合金層を 200 nm 形成した。発光面のサイズは 2 mm × 2 mm であった。このようにして作製した EL \*

\* 素子に ITO を陽極に、MgAg を陰極に接続したところ、印加電圧 10 V にてオレンジ色の発光が観測された。また、この発光層は結晶化等の変質は起こさなかった。

#### 【0091】

##### 【化 21】



#### 【0092】

【発明の効果】本発明によれば、高い電荷輸送能を有し耐熱性に優れる芳香族ポリカーボネート樹脂を含有することによって、優れた発光特性を示しかつ結晶化等の性質変化がなく安定な有機薄膜 EL 素子を提供できる。

フロントページの続き

- (72) 発明者 永井 一清  
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72) 発明者 李 洪国  
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72) 発明者 河村 慎一  
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
- (72) 発明者 鈴鹿 進  
神奈川県川崎市幸区堀川町 66 番地 2 興和川崎西口ビル 11 階 保土谷化学工業株式会社内

- (72) 発明者 諸岡 勝宏  
神奈川県川崎市幸区堀川町 66 番地 2 興和川崎西口ビル 11 階 保土谷化学工業株式会社内
- Fターム(参考) 3K007 AB04 AB11 CA01 CB01 DA01 DB03 EB00
- 4J029 AA09 AB01 AC02 AD01 AE04 BA01 BA02 BA03 BA04 BA05 BA07 BA10 BB04A BB05A BB06A BB10A BB12A BB13A BB13B BC05A BC07A BD03A BD04A BD05A BD07A BD09A BD09B BD09C BE05A BE05B BE07 BF08 BF09 BF14A BF14B BF20 BF25 BF30 BG08X BG08Y BH02 BH04 DA09 DA13 DB11 DB13 DB17 HA01 HC01 HC05 KE09 KE11